

Z Katedry Fizyki Doświadczalnej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Żuk

Janusz M. ZINKIEWICZ

Badanie stosunków izotopowych w wapniu różnego pochodzenia

Исследование изотопных отношений в кальции различного происхождения

Isotopic Ratios in Samples of Calcium of Different Origin

Podczas badań składu izotopowego, przy wyznaczaniu zawartości poszczególnych izotopów w danym pierwiastku popełnia się zwykle szereg błędów, których można uniknąć, jeżeli zastosuje się względną metodę pomiaru. W tym celu należy dysponować wzorcową próbką badanego pierwiastka o dokładnie znanym składzie izotopowym.

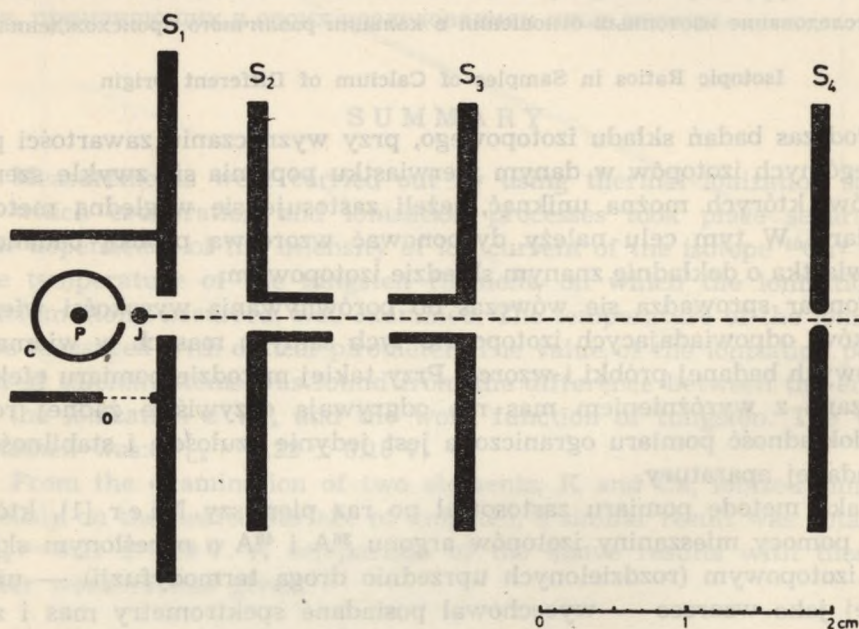
Pomiar sprowadza się wówczas do porównywania wysokości wierzchołków, odpowiadających izotopom o tych samych masach w widmach masowych badanej próbki i wzorca. Przy takiej metodzie pomiaru efekty związane z wyróżnieniem mas nie odgrywają oczywiście żadnej roli, zaś dokładność pomiaru ograniczona jest jedynie czułością i stabilnością posiadanej aparatury.

Taką metodę pomiaru zastosował po raz pierwszy Nier [1], który przy pomocy mieszaniny izotopów argonu ^{36}A i ^{40}A o określonym składzie izotopowym (rozdzielonych uprzednio drogą termodyfuzji) — używanej jako wzorzec — wycechował posiadane spektrometry mas i zastosował je do dokładnego wyznaczenia składu izotopowego niektórych pierwiastków. W cytowanej pracy Nier [1] wyznaczył skład izotopowy naturalnego azotu, argonu, potasu, tlenu i węgla, zaś kilka miesięcy później — skład izotopowy kryptonu, ksenonu, neonu, rubidu i rtęci [2]. Ponieważ skład izotopowy tych pierwiastków w przyrodzie ulega tylko bardzo nieznacznym wahaniom [3, 4], mogą one — wg Żuka [5], Polańskiego [3] i Brodskiego [6] — służyć jako wzorce do cechowania spektrometrów mas.

W celu sprawdzenia i wycechowania posiadanego spektrometru mas posłużyłem się wzorcami przebadanymi przez Niera i wielu innych

autorów [7—13]. Spośród tych wzorców wybrałem potas i rubid. Porównując uzyskane wyniki z danymi innych autorów, stwierdziłem, że w obrębie liczb masowych 39 i 41 (potas), jak i liczb masowych 85 i 87 (rubid) w posiadanym spektrometrze ma miejsce jedynie wyróżnienie mas, zachodzące podczas parowania i jonizacji badanej próbki w źródle jonów. Wyróżnienie to mogłem łatwo wyeliminować wprowadzając odpowiednie poprawki do uzyskanych bezpośrednio z pomiarów wartości stosunków izotopowych [11, 13].

Stosunki izotopowe w wapniu różnego pochodzenia badano przy zastosowaniu 90-stopniowego spektrometru mas typu symetrycznego, zbudowanego w Katedrze Fizyki Doświadczalnej UMCS w Lublinie. Do badań użyto termoemisyjnego źródła jonów z rozdzielonym procesem parowania i jonizacji [14]. Schemat źródła jonów przedstawia ryc. 1.

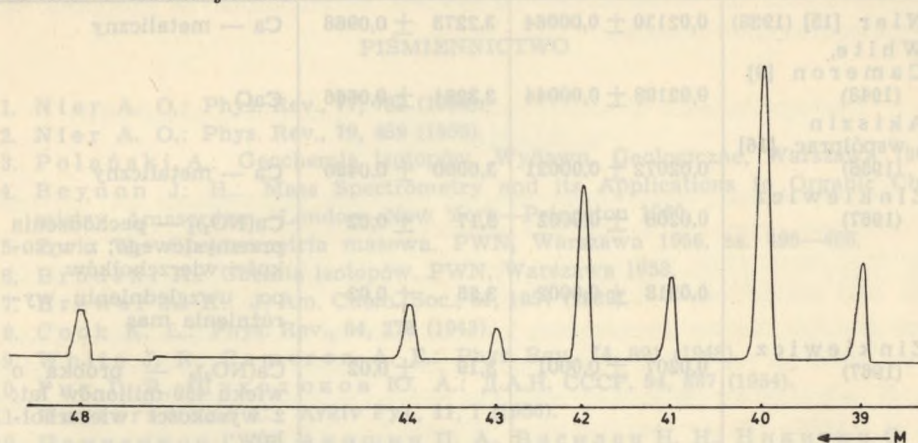


Ryc. 1. Schemat termoemisyjnego źródła jonów z rozdzielonym procesem parowania i jonizacji konstrukcji autora; S_1 — ekran, S_2 , S_3 — szczeliny ogniskujące, S_4 — szczelina kolimująca, P — piecyk źródła, C — cylinderek, J — jonizator, O — okienko kwarcowe, umożliwiające obserwację i pomiar temperatury jonizatora

Próbie określenia stosunków izotopowych w wapniu różnego pochodzenia podjęto ze względu na to, że w dotychczasowej literaturze istnieją jedynie trzy oznaczenia składu izotopowego Ca — wykonane przez Niera w r. 1938 [15], White'a i Camerona w r. 1948 [9] oraz przez Akiszina i współprac. w r. 1956 [16], a wyniki uzyskane przez

tych autorów bardzo znacznie różnią się między sobą. Różnice sięgają 7% i kilkakrotnie przewyższają błędy pomiarów (tab. 1).

Nier podczas badań używał metalicznego wapnia i otrzymywał jony metodą bombardowania elektronami; White i Cameron uzyskiwali jony wapnia metodą termoemisji, używając tlenku wapnia, naniesionego na włókno wolframowe; Akiszin i współprac. natomiast używali zastosowanego przez nich wcześniej [12] glikokrzemianowego emitera jonów i pracowali na metalicznym wapniu, stosując wielowłóknowe źródło jonów.



Ryc. 2. Widmo masowe wapnia uzyskane przez autora przy naniesieniu na źródło jonów próbki o wieku ok. 450 milionów lat; wysokości wierzchołków odpowiadających izotopom o liczbach masowych 42, 43, 48 — zwiększono $100 \times$, a o liczbach masowych 41 i 44 — $10 \times$ w stosunku do wysokości wierzchołka o masie 40

Przy wykonywaniu niniejszej pracy prąd jonowy Ca^+ uzyskiwano, nanosząc na źródło jonów azotan wapnia: 1) pochodzenia przemysłowego (F. O. Ch. Gliwice), 2) pochodzący ze skamieniałości *Endoceras sp.* — mającej ok. 450 milionów lat (wiek określono metodami geologicznymi — informacja R. Racinowskiego), 3) pochodzący z muszli *Cardium edule* żyjącej obecnie w Morzu Bałtyckim.

W celu porównania uzyskanych w niniejszej pracy wyników dla stosunków izotopowych wapnia z trzema dotychczas opublikowanymi oznaczeniami — zestawienie tych wyników przytoczono w tab. 1.

Z porównania powyższych danych można wysnuć następujące wnioski:

1. Otrzymane w niniejszej pracy wartości stosunków izotopowych dla wapnia różnego pochodzenia nie różnią się między sobą — istniejące niewielkie różnice mieszczą się w granicach błędów doświadczalnych.

2. Dane uzyskane przez autora są najbardziej zbliżone do odpowiednich wartości uzyskanych przez White'a i Camerona dla CaO przy zastosowaniu termoemisyjnego źródła jonów.

3. Wyniki Akiszina i współprac. w granicach błędu doświadczalnego są idealnie zgodne z wynikami otrzymanymi przez autora bez-

Tabela 1

| Autor (rok) | $^{44}\text{Ca} : ^{40}\text{Ca}$ | $^{44}\text{Ca} : ^{42}\text{Ca}$ | Uwagi |
|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| Nier [15] (1938) | $0,02130 \pm 0,00064$ | $3,2273 \pm 0,0968$ | Ca — metaliczny |
| White, Cameron [9] (1948) | $0,02198 \pm 0,00044$ | $3,3281 \pm 0,0666$ | CaO |
| Akiszin i współprac. [16] (1956) | $0,02072 \pm 0,00031$ | $3,0000 \pm 0,0450$ | Ca — metaliczny |
| Zinkiewicz (1967) | $0,0208 \pm 0,0002$ | $3,17 \pm 0,02$ | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — pochodzenia przemysłowego; z wysokości wierzchołków |
| | $0,0218 \pm 0,0002$ | $3,25 \pm 0,02$ | po uwzględnieniu wyróżnienia mas |
| Zinkiewicz (1967) | $0,0207 \pm 0,0001$ | $3,19 \pm 0,02$ | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — próbka o wieku 450 milionów lat; z wysokości wierzchołków |
| | $0,0217 \pm 0,0001$ | $3,26 \pm 0,02$ | po uwzględnieniu wyróżnienia mas |
| Zinkiewicz (1967) | $0,0208 \pm 0,0003$ | nie mierzono | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ z muszli <i>Cardium edule</i> z Bałtyku; z wysokości wierzchołków |
| | $0,0218 \pm 0,0003$ | — | po uwzględnieniu wyróżnienia mas |

pośrednio ze stosunku wysokości wierzchołków w widmie masowym — bez uwzględnienia wyróżnienia mas, zachodzącego w procesie parowania i jonizacji w źródle jonów. Nasuwa się przypuszczenie, że Akiszin i współprac., stosując termoemisyjne źródło jonów, nie uwzględniali poprawki na wyróżnienie mas, jakie zwykle zachodzi w tego typu źródłach podczas parowania i jonizacji badanej próbki.

Ogólny wniosek, wyciągnięty na podstawie porównania danych zawartych w tab. 1, dotyczy stałości składu izotopowego wapnia w przyrodzie — zarówno współcześnie, jak i w minionych epokach geologicznych. Pełne potwierdzenie tego wniosku (ewentualnie jego zaprzeczenie) wymaga przeprowadzenia dalszych badań składu izotopowego wapnia różnego pochodzenia.

Widmo masowe, uzyskane przy naniesieniu na źródło jonów próbki o wieku ok. 450 milionów lat, zapisane na taśmie samopisu, przedstawia ryc. 2. W widmie tym wysokości wierzchołków odpowiadających izotopom o masach 42, 43 48 zwiększono 100-krotnie, natomiast wysokości wierzchołków odpowiadających izotopom o liczbach masowych 41 i 44 zwiększono 10-krotnie w stosunku do wysokości wierzchołka o liczbie masowej 40, przez zmianę czułości elektrometru. Wierzchołki o liczbach masowych 39 i 41 odpowiadają izotopom potasu, którym zanieczyszczona była badana próbka.

PIŚMIENICTWO

1. Nier A. O.: *Phys. Rev.*, **77**, 789 (1950).
2. Nier A. O.: *Phys. Rev.*, **79**, 459 (1950).
3. Polański A.: *Geochemia izotopów*. Wydawn. Geologiczne, Warszawa 1961.
4. Beynon J. H.: *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry*. Amsterdam—London—New York—Princeton 1960.
5. Zuk W.: *Spektrometria masowa*. PWN, Warszawa 1956, ss. 495—496.
6. Brodski A.: *Chemia izotopów*. PWN, Warszawa 1958.
7. Brewer A. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1957 (1939).
8. Cook K. L.: *Phys. Rev.*, **64**, 278 (1943).
9. White J. R., Cameron A. E.: *Phys. Rev.*, **74**, 991 (1948).
10. Рик Г. Р., Шуколюков Ю. А.: *Д.А.Н. СССР*, **94**, 667 (1954).
11. Reutersward C.: *Arkiv Fys.*, **11**, 1 (1956).
12. Панченков Г. М., Акишин П. А., Василев Н. Н., Никитин О. Т., Моисеев С. Д.: *Ж.Т.Ф.*, **30**, 1380 (1956).
13. Zuk W., Gładyszewski L., Zinkiewicz J.: *Dritte Arbeitstagung über Stabile Isotope*. Leipzig 1963. Akademie — Verlag, Berlin 1965, 3, 354.
14. Zinkiewicz J. M.: *Folia Societatis Scientiarum Lublinensis, sectio C*, vol. 7—8, 35, 1967/1968.
15. Nier A. O.: *Phys. Rev.*, **53**, 282 (1938).
16. Акишин П. А., Панченков Г. М., Василев Н. Н., Никитин О. Т.: *Ж.Ф.Х.*, **30**, 6, 1387 (1956).

РЕЗЮМЕ

Изотопный состав кальция различного происхождения исследовался при помощи 90-градусного масс-спектрометра симметрического типа. В исследованиях применялся термоэмиссионный источник ионов с отдельным процессом испарения и ионизации.

В имеющейся литературе существуют лишь три определения изотопного состава кальция, сделанные Ниром [15] в 1938 г., Уайтом и Камероном [9] в 1948 г. и Акишиным в 1956 г. [16]. Результаты, полученные этими авторами, значительно отличаются друг от друга.

Для отношения $^{44}\text{Ca} : ^{40}\text{Ca}$ получены следующие значения: $0,0218 \pm 0,0002$ — для Ca промышленного происхождения; $0,0217 \pm 0,0001$ — для Ca из окаменелости *Endoceras* sp., возраст которой 450 мил. лет; $0,0218 \pm 0,0003$ — для Ca из раковины *Cardium edule*, живущей в настоящее время в Балтийском море.

Для отношения $^{44}\text{Ca} : ^{42}\text{Ca}$ получены следующие значения: $3,25 \pm 0,02$ и $3,26 \pm 0,02$ (соответственно для промышленного и геологического Ca).

Между полученными для образцов Ca различного происхождения результатами не установлено разностей, выходящих за пределы экспериментальной ошибки.

SUMMARY

Measurements were made of the isotopic composition of calcium of different origin, with the 90° mass spectrometer of symmetrical type. Thermal ionization source was used in which the processes of evaporation and ionization took place separately. The aim of the work was to find isotopic ratios in samples of calcium of different origin. There have been so far only 3 reports on the subject. They were published by Nier (1938), White and Cameron (1948), and Akischin et al. (1956). Their results were diverse. In this paper the following values were found for $^{44}\text{Ca} : ^{40}\text{Ca}$ ratio:

- 1) 0.0218 ± 0.0002 — for Ca of industrial origin,
- 2) 0.0217 ± 0.0001 — for Ca from the fossil *Endoceras* sp. aged about 45×10^7 years.
- 3) 0.0218 ± 0.0003 — for Ca from the shell of *Cardium edule* living in the Baltic Sea.

For the ratio $^{44}\text{Ca} : ^{40}\text{Ca}$ the values obtained were:

- 1) 3.25 ± 0.02 and 2) 3.26 ± 0.02 .

The differences in the obtained values for the samples examined were within the limits of experimental errors.